

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-197255  
 (43)Date of publication of application : 11.07.2003

(51)Int.Cl.

H01M 10/40  
 C01G 53/00  
 H01M 4/02  
 H01M 4/58

(21)Application number : 2001-391109

(22)Date of filing : 25.12.2001

(71)Applicant : YUASA CORP

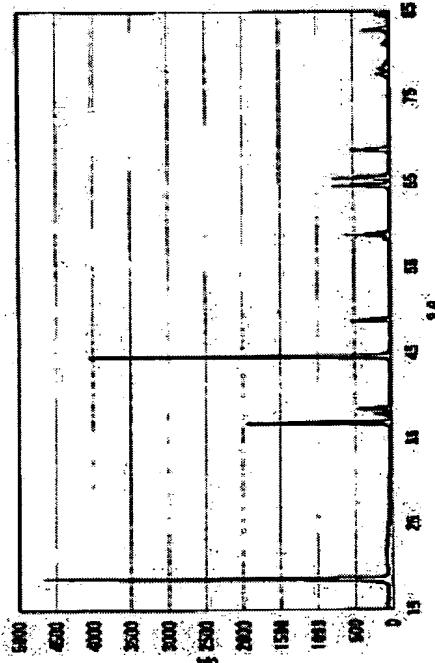
(72)Inventor : INAMASU TOKUO  
 KOZONO TAKU  
 NAKAGAWA HIROE  
 IGUCHI TAKAAKI  
 OKABE KAZUYA  
 SHIOZAKI RYUJI  
 ONDA TOSHIYUKI

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery which is superior in low temperature discharging, high-rate discharging and charging and discharging cycle and which is high in safety and inexpensive.

**SOLUTION:** This is the nonaqueous electrolyte secondary battery in which a complex oxide expressed as  $LixMnaNibCocO_2$  and having  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> type crystal structure is used as the positive electrode, in which LiBF<sub>4</sub> is contained as the electrolyte salt, and ethylene carbonate,  $\gamma$ -butyrolactone, and propylene carbonate are contained as nonaqueous solvent, and in which the concentration of the electrolyte salt against the nonaqueous solvent is 1.3 mol/l or more and 3.0 mol/l or less.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-197255

(P2003-197255A)

(43)公開日 平成15年7月11日 (2003.7.11)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 01 M 10/40  
C 01 G 53/00  
H 01 M 4/02  
4/58

識別記号

F I

H 01 M 10/40  
C 01 G 53/00  
H 01 M 4/02  
4/58

テマコード(参考)

A 4 G 0 4 8  
A 5 H 0 2 9  
C 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O.L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願2001-391109(P2001-391109)

(22)出願日 平成13年12月25日 (2001.12.25)

(71)出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション  
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号

(72)発明者 稲益 徳雄

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株  
式会社ユアサコーポレーション内

(72)発明者 小國 阜

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株  
式会社ユアサコーポレーション内

(72)発明者 中川 裕江

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株  
式会社ユアサコーポレーション内

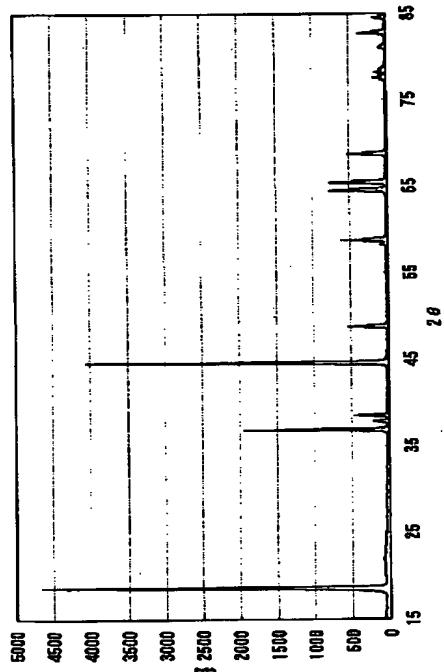
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】 低温放電性能、高率放電性能及び充放電サイクル性能に優れ、安全性が高く安価な非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>型結晶構造を有するLi<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Ni<sub>z</sub>Co<sub>w</sub>O<sub>2</sub>で表される複合酸化物を正極に用い、電解質塩としてLiBF<sub>4</sub>を含み、且つ、非水溶媒としてエチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン及びプロピレンカーボネートを含み、且つ、前記非水溶媒に対する前記電解質塩の濃度が1.3mol/l以上3.0mol/l以下である非水電解質二次電池とすることで、上記課題を達成できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともリチウム(Li)、マンガン(Mn)、ニッケル(Ni)及びコバルト(Co)を構成元素とし、 $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>型結晶構造を有し、Li<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Ni<sub>z</sub>Co<sub>w</sub>O<sub>2</sub> (但し、a, b, cは、その関係を示す3元状態図上において、点A (a, b, c) = (0.5, 0.5, 0)、点B (0.45, 0.55, 0)、点C (0.25, 0.35, 0.5)、点D (0.3, 0.3, 0.5) からなる4点を結んだ直線で囲まれる領域で示される範囲であり、 $0.90 < x / (a+b+c) < 1.30$ である) で表される複合酸化物を正極に用い、非水電解質を有する非水電解質電池において、前記非水電解質は電解質塩としてLiBF<sub>4</sub>を含み、且つ、非水溶媒としてエチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及びプロピレンカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種以上を含み、且つ、前記非水溶媒に対する前記電解質塩の濃度が1.3mol/l以上3.0mol/l以下である非水電解質二次電池。

【請求項2】  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>型結晶構造を有し、LiMn<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>で表される複合酸化物を正極に用いた非水電解質電池において、前記非水電解質は電解質塩としてLiBF<sub>4</sub>を含み、且つ、非水溶媒としてエチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及びプロピレンカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種以上を含み、且つ、前記非水溶媒に対する前記電解質塩の濃度が1.3mol/l以上3.0mol/l以下である非水電解質二次電池。

【請求項3】 前記非水溶媒中に占めるエチレンカーボネートの体積比率と $\gamma$ -ブチロラクトンの体積比率とプロピレンカーボネートの体積比率の総和が65%以上100%以下である請求項1又は2記載の非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は非水電解質二次電池に関し、さらに詳しくはその正極活性物質及び非水電解質に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池に代表される非水電解質二次電池は高いエネルギー密度を示し、高電圧であることから小型携帯端末や移動体通信装置などへの電源として広く使用されている。現在、リチウム二次電池の正極活性物質として、 $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>構造を有するLi-Co複合酸化物 (以下、LiCoO<sub>2</sub>と略す) が、負極にグラファイトに代表される炭素質材料が、電解質にはエチレンカーボネートやジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の非水溶剤にLiPF<sub>6</sub>を溶かした非水電解質が広く用いられている。LiCoO<sub>2</sub>は、4Vという高い作動電位でリチウムイオンを安定的に吸

10

20

30

40

50

蔵・放出でき、かつ、Liイオンの吸蔵・放出の繰り返しによっても結晶構造が安定に存在するため、LiCoO<sub>2</sub>は高いエネルギー密度を示すと同時に高い充放電サイクル性能を示す。

【0003】 このように、リチウムイオン電池の非水電解質としてはエチレンカーボネート等の非水溶剤に電解質塩としてLiPF<sub>6</sub>を溶かした非水電解質が用いられているが、前記LiPF<sub>6</sub>は電池内部に存在する微量水分と反応して、フッ酸を放出することが知られている。フッ酸はリチウムイオン電池の性能を低下させる原因物質の一つである。そのため、特性の優れた電池を得るには、電池製造時における水分管理を厳しくする必要があり、コストを上げる一つの要因であった。

【0004】 しかしながら、LiCoO<sub>2</sub>の構成元素であるコバルトは希少金属であり、価格が高いため、Li-Ni複合酸化物 (以下、LiNiO<sub>2</sub>と略す) をLiCoO<sub>2</sub>の代用に用いる検討が数多くなされている。LiNiO<sub>2</sub>もLiCoO<sub>2</sub>と同様の $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>構造を有し、作動電位幅も近いことから、高い電気化学的性能が期待される。Ohzuku, O; Ueda, A; Nagayama, M. Electrocatalysis and Structural Chemistry of LiNiO<sub>2</sub> (R3/m) for 4 Volt Secondary Lithium Cells. J. Electrochem. Soc. vol. 140, no. 7, 1993, p. 1862-1870には、粉末エックス線回折法によるLi引き抜き量と結晶格子との関係に関する検討が報告されている。これによれば、充電容量が200mAh/gまでは正極からのLiの引き抜きによっても層間隔が安定に保持されることを報告している。しかしながら、実際にはこのような深度で充放電を繰り返すと急激に放電容量が低下するといった問題があった。

【0005】 この問題を解決する手段として、LiNiO<sub>2</sub>構造のNiサイトの一部を異種元素で置換する技術が広く一般に検討されている。例えば、特開平9-231973号公報には、前記Niサイトの一部をCoやAlなどで置換することで、充放電特性と熱安定性を向上させる技術が公開されている。しかしながら、この技術によれば、充放電サイクル性能や熱安定性を改善する効果は認められるものの、依然としてLiCoO<sub>2</sub>と比較して充放電サイクル性能は必ずしも充分なものではなかった。

【0006】 また、前記Niサイトの一部をMnで置換したLi-Mn-Ni系複合酸化物や、Mn及びCoで置換したLi-Mn-Ni-Co系複合酸化物にかかる技術も数多く検討されている。

【0007】 Li-Mn-Ni系複合酸化物に関する技術としては、例えば米国特許5,626,635号、日本特許第3008793号、日本特許3047693号、日本特許第3064655号等に報告されている。しかしながら、本発明者らの検討によれば、これらいずれの技術を用いた場合でも、4V付近での初期容量はL

$\text{LiNiO}_2$  と比較して大きく低下するばかりでなく、充放電サイクル性能も充分でないといった問題があった。

【0008】また前記  $\text{Li}-\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$  系複合酸化物に関する技術としては、例えば特開2000-58068号公報、特開2000-277151号公報、特開平10-255846号公報に、Coの存在により、前記  $\text{Li}-\text{Mn}-\text{Ni}$  系複合酸化物と比較して高いエネルギー密度を示すことが報告されている。しかしながら、本発明者らの検討によれば、これらの報告に記載の方法によって製造した活物質では、いずれも、依然としてサイクル性能が充分でないといった問題があった。

【0009】本発明者らは、リチウム二次電池用正極活物質として  $\text{Li}-\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$  系複合酸化物について鋭意検討するなかで、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  組成中において同じ 6b サイトに位置する Mn 元素、Ni 元素及び Co 元素の、組成中に占める含有比率（以下、単に「Mn、Ni 及び Co 比率」ともいう）と、活物質の粒子形態との関係に着目し、それらの電気化学的特性について詳細な検討を行った。

【0010】まず、Ni 比率 ( $\text{Ni} / (\text{Mn} + \text{Ni} + \text{Co})$ )、但し、 $\text{Mn} + \text{Ni} + \text{Co} = 1$  が増加することによって、放電容量を増加させることができると期待できる。Ni 比率 = 0.5 以上の領域で同様の効果を期待した文献としては、例えば米国特許 6,0,400,910 号公報、特開2000-260480号公報、特開2000-260479号公報、特開2000-268878号公報、特開2000-353525号公報、特開平10-255846号公報、特開平8-37007号公報などがある。しかしながら、本発明者らの検討によれば、これらに記載される範囲の組成を持つ活物質は、確かに初期の放電容量は高いが、依然として充放電サイクル性能には劣る結果となった。

【0011】また、Mn 比率 ( $\text{Mn} / (\text{Mn} + \text{Ni} + \text{Co})$ )、但し、 $\text{Mn} + \text{Ni} + \text{Co} = 1$  が 0.5 を上回る組成に関する報告は、 $\text{Li}-\text{Mn}-\text{Ni}$  系では特開2000-223157号公報、特開2000-294242号公報が、また  $\text{Li}-\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$  系では特開2000-149942号公報がある。これらの報告はいずれも  $\text{LiMnO}_2$ （単斜晶あるいは斜方晶）の正極活物質としての適用に関するものであるが、これらは例えば Croguennec, L.; Deniard, P.; Brec, R.; Biensan, P.; Brousse, M. Electrochemical behavior of orthorhombic  $\text{LiMnO}_2$  influence of the grain size and cationic disorder. Solid State Ionics. vol. 89, no. 1/2, 1996, p. 127-137 に指摘されているように  $\text{LiCoO}_2$  などと異なり作動電位幅が低電位側にシフトしており、4 V 付近での容量を期待することができない。また前記文献の指摘する通り、充放電サイクル中にスピネル型の酸化物に転移することによる容量劣化の問題もある。このように、Mn 比率が 0.5 を上回る領域では  $\alpha-\text{NaFeO}_2$

結晶構造が不安定であり、なおかつ生成する結晶相が電気化学的に不活性であるといった問題があった。

【0012】このように、Mn、Ni 及び Co 比率が 0.5 を上回る各領域では、たとえ  $\text{LiNiO}_2$  や  $\text{LiCoO}_2$  のように結晶構造が層状の形態であっても、満足な電池性能を發揮するには至らなかった。このような状況の中で本発明者らは、Mn、Ni 及び Co 比率がいずれも 0.5 以下の領域の組成の活物質に着目し、それらの特性について詳細に検討を行ったところ、特定の組成および物性を有する複合酸化物を含有するリチウム二次電池用正極活物質を見いだした。

【0013】すなわち、本発明の非水電解質二次電池に用いる正極活物質は、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、又は、少なくともリチウム (Li)、マンガン (Mn)、ニッケル (Ni) 及びコバルト (Co) を構成元素とし、 $\alpha-\text{NaFeO}_2$  型結晶構造を有し、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  (但し、a, b, c は、その関係を示す 3 元状態図上において、点 A (a, b, c) = (0.5, 0.5, 0)、点 B (0.45, 0.55, 0)、点 C (0.25, 0.35, 0.5)、点 D (0.3, 0.3, 0.5) からなる 4 点を結んだ直線で囲まれる領域で示される範囲であり、 $0.90 < x / (a+b+c) < 1.30$  である) で表される複合酸化物を用いることを前提としている。

#### 【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するためなされたものであって、高率充放電性能、低温充放電性能、充放電サイクル性能、及びコストパフォーマンスに優れ、高い安全性を有する高エネルギー密度の非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

#### 【0015】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、本発明者らは鋭意検討の結果、特定の構造を有する正極活物質の物性及び非水電解質を特定のものとすることにより、驚くべきことに、優れた電池特性を備える電池が得られることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明の技術的構成およびその作用効果は以下の通りである。ただし、作用機構については推定を含んでおり、その作用機構の正否は、本発明を制限するものではない。

【0016】即ち、本発明は、少なくともリチウム (Li)、マンガン (Mn)、ニッケル (Ni) 及びコバルト (Co) を構成元素とし、 $\alpha-\text{NaFeO}_2$  型結晶構造を有し、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  (但し、a, b, c は、その関係を示す 3 元状態図上において、点 A (a, b, c) = (0.5, 0.5, 0)、点 B (0.45, 0.55, 0)、点 C (0.25, 0.35, 0.5)、点 D (0.3, 0.3, 0.5) からなる 4 点を結んだ直線で囲まれる領域で示される範囲であり、

$0.90 < x / (a + b + c) < 1.30$ である)で表される複合酸化物、又は、 $\alpha-\text{NaFeO}_2$ 型結晶構造を有し、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ で表される複合酸化物を正極に用いた非水電解質電池において、前記非水電解質は電解質塩として $\text{LiBF}_4$ を含み、且つ、非水溶媒としてエチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及びプロピレンカーボネートを含み、且つ、前記非水溶媒に対する前記電解質塩の濃度が $1.3\text{ mol/l}$ 以上 $3.0\text{ mol/l}$ 以下である非水電解質二次電池である。

【0017】また、本発明は、前記非水溶媒中に占めるエチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及びプロピレンカーボネートの体積比率が65%以上100%以下であることを特徴としている。

【0018】このような構成によれば、上記構成の複合酸化物を正極活物質の用いているので、 $\text{LiCoO}_2$ を正極活物質に用いた従来の非水電解質電池に比べ、充放電サイクルを繰り返したときの容量低下が驚異的なまでに微少であることに加え、前記非水電解質は電解質塩に、水分に対する安定性が高い $\text{LiBF}_4$ を用いているので、従来の $\text{LiPF}_6$ を用いる場合に比べ、電池材料の保管及び製造にかかるコストを大幅に低減できる。さらに、電池の保存中及び使用中においても、フッ酸の発生がほとんどないので、非水電解質・電極・集電体等の分解・腐食を抑え、電池性能を長期にわたって維持できる。

【0019】上述したように $\text{LiBF}_4$ は優れた特性を有する安定で取り扱いやすい電解質塩ではあるが、解離性やイオン伝導性が充分に高いとはいえない。そこで、電解質塩として $\text{LiBF}_4$ を高誘電率溶媒と低沸点溶媒との混合溶媒に溶解させた非水電解質を用いてもよいが、高誘電率でありながら低温においても凝固しないエチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及びプロピレンカーボネートの混合溶剤を用いることによって、低温特性をさらに向上させることができる。

【0020】各溶剤組成については特に限定されるものではないが、それぞれの溶媒比率がいずれも10体積%以上、60体積%以下となるように用いると、混合溶剤としての良好な特性が発揮されるため好ましい。

【0021】なかでも、負極に用いる炭素質材料の種類によっては、充電時にプロピレンカーボネートを分解する性質を有するものがあるため、そのような負極材料を用いる場合には、前記混合溶媒に占めるプロピレンカーボネートの混合比率は50体積%以下とすることが好ましい。

【0022】さらに、前記非水溶媒に対する前記電解質塩の濃度を $1.3\text{ mol/l}$ 以上 $3.0\text{ mol/l}$ 以下とすることにより、非水溶媒の分解反応を抑制し、高率放電を行うことが可能となる。

【0023】また、前記非水溶媒中に占めるエチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及びプロピレンカーボ

ネートの体積比率を65%以上100%以下とすることによって、電解質塩の解離を充分とすることができます、低温性能を向上させることができる。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明に係る非水電解質電池は、正極活物質を主要構成成分とする正極と、負極と、電解質塩が非水溶媒に含有された非水電解質とから構成され、一般的には、正極と負極との間に、セパレータが設けられる。非水電解質は、一般にリチウム電池等への使用が提案されているものが使用可能である。

【0025】本発明の正極活物質の製造方法については限定されるものではないが、特に好ましい製造方法について以下に詳述する。

【0026】本発明にかかる正極活物質は、高いエネルギー密度と高いサイクル性能を示すという点で「少なくとも $\text{Li}$ 成分、 $\text{Mn}$ 成分、 $\text{Ni}$ 成分及び $\text{Co}$ 成分を含有する $\text{Li}-\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$ 複合酸化物前駆体」を $900\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の温度で焼成して得られる。焼成温度は $900\text{ }^\circ\text{C}$ 以上 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、より好ましくは $950\text{ }^\circ\text{C}$ ～ $1025\text{ }^\circ\text{C}$ である。

【0027】焼成温度が $900\text{ }^\circ\text{C}$ を下回ると、放電容量が低下するという問題を生じやすい。これ以下の領域では $\text{Li}$ の移動を妨げる構造的要因が内在している可能性がある。

【0028】一方、焼成温度を $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 以上としてもよいが、 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ を上回ると、粒子の高密度化によって電池性能が低下するという問題や、 $\text{Li}$ の揮発によって目標とする組成の複合酸化物が得られにくいなどの製造上の問題が生じやすい。さらに加えて結晶構造においても $1050\text{ }^\circ\text{C}$ を上回ると、前記6aサイトと6bサイト間で原子交換が極度に起こるため電池性能は低下傾向を示すので好ましくない。

【0029】焼成温度を $950\text{ }^\circ\text{C}$ 以上 $1025\text{ }^\circ\text{C}$ 以下の範囲とすることによって、特に高いエネルギー密度を示し、充放電サイクル性能に優れたりチウム二次電池を作製できるため、好ましい。

【0030】焼成温度は、3時間～50時間が好ましい。焼成時間が50時間を超えると、 $\text{Li}$ の揮発によって実質的に電池性能が劣る傾向となる。一方、焼成時間が3時間を下回ると、結晶の発達が悪く、電池性能にも劣る結果となるので好ましくない。

【0031】「少なくとも $\text{Li}$ 成分、 $\text{Mn}$ 成分、 $\text{Ni}$ 成分及び $\text{Co}$ 成分を含有する $\text{Li}-\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$ 複合酸化物前駆体」は、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ni}$ 及び $\text{Co}$ が均一に混合された化合物であることが好ましい。この条件を満たす製法であれば特に限定されないが、本発明にかかる元素の構成範囲では、 $\text{Li}$ の吸蔵・放出による結晶構造の安定性が高いことが要求されるため、「 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ni}$ 及び $\text{Co}$ の酸性水溶液を水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ水溶液で沈殿させる共沈製法」で、とりわけ高い電池性能

を示す正極活物質を作製することができる。この際、特開平10-125319号公報に述べられているように、反応系中に金属に対して過剰量のアンモニウムイオンが共存する条件下で粒子を発生させると、極めて均質でなおかつ球状の粒子形状を有する前駆体粒子の作製が可能となる。この場合、Mnは価数変動を起こし、相分離の要因となるので、反応溶液へ酸化剤や還元剤を添加したり、あるいは晶析反応槽内あるいは溶液内のガス雰囲気を適宜制御する技術が公知となっている。前記Mnを酸化剤を用いて酸化する技術の一例としては、Spahr, M.E.; Novack, P; Schnyder, B; Haas, O; Nesper, R. Characterization of Layerd Lithium Nickel Manganese Oxides Synthesized a Novel Oxidative Coprecipitation Method and There Electrochemical Performance as Lithium Insertion Electrode Materials. J. Electrochem. Soc., vol.145, no.4, 1998, p.1113-1121. やGuerlou-Demourgues, L; Denage, C; Delmas, C. New manganese-substituted nickel hydroxides Part 1. Crystal chemistry and physical characterization. J. Power Sources vol.52, no.2, 1994, p269-274. が、また、還元剤を用いてMnを酸化防止する製法技術としては、特開平11-317224号公報、特開2000-3706号公報に、そして、不活性ガスを流通させて反応槽内あるいは溶液内を還元雰囲気とする技術については特開平11-312519号公報、特開平11-307093号公報に記載がある。尚、水酸化物の共存下で沈殿を行った場合、その形態は水酸化物が主たる生成物となるが、Mnなどは沈殿前駆体の乾燥工程で酸化物の形態となることもある。

【0032】組成式  $L_i \cdot Mn \cdot Ni \cdot Co \cdot O_2$ において、a、b及びcの値は、熱処理前の混合物に含まれるそれぞれの遷移金属化合物の混合比を定めることによって、任意に設定することができる。

【0033】前記前駆体としては、「 $L_i$ 化合物、Mn化合物、Ni化合物及びCo化合物を粉碎・混合・熱的に分解混合、あるいは沈殿させて得られる  $L_i \cdot Mn \cdot Ni \cdot Co$  混合物と、 $L_i$ 化合物とを混合させて得られる混合物」などを一例として挙げることができる。

【0034】 $L_i$ 化合物としては、水酸化リチウム、炭酸リチウムなどを、Mn化合物としては酸化マンガン、炭酸マンガン、硫酸マンガン、硝酸マンガン、等を、Ni化合物としては、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル等を、Co化合物としては、水酸化コバルト、炭酸コバルト、酸化コバルト、硫酸コバルト、硝酸コバルト等を一例として挙げることができる。

【0035】Mn-Ni-Co混合物前駆体と $L_i$ 化合物の混合は各々の粉体を機械的に混合し、酸素雰囲気下で熱処理することで好適に作製することができる。前記混合比 ( $L_i / (Mn + Ni + Co)$ ) は目的とする組成

に応じて等モル量必要となるが、800℃以上の熱処理を伴う場合には  $L_i$  を多めに仕込むと良い。

【0036】焼成後の  $L_i / (Mn + Ni + Co)$  は、好ましくは1.30以下、より好ましくは1.2以下、最も好ましくは1.10以下とし、0.90以上とすると、高いエネルギー密度と高いサイクル性能を示すという点で好ましい。

【0037】前記比が1.30を上回ると活物質表面で  $L_i$  化合物が蓄積し、放電容量が低下する可能性が高い。また前記が0.90を下回った場合には、不足する電荷を保証するために酸素欠損が発生するなどして構造変化が起こるために、 $L_i$  移動が阻害され、電池性能が大きく低下する。

【0038】また、正極には、本発明にかかる正極活物質に加え、他の正極活物質を混合して用いてもよく、他の正極活物質としては、 $CuO$ 、 $Cu_2O$ 、 $Ag_2O$ 、 $CuS$ 、 $CuSO_4$ 等のI族金属化合物、 $TiS_2$ 、 $SiO_2$ 、 $SnO$ 等のIV族金属化合物、 $V_2O_5$ 、 $V_6O_{12}$ 、 $VO_x$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $Sb_2O_3$ 等のV族金属化合物、 $CrO_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $MoO_3$ 、 $MoS_2$ 、 $WO_3$ 、 $SeO_2$ 等のVI族金属化合物、 $MnO_2$ 、 $Mn_2O_3$ 等のVII族金属化合物、 $Fe_2O_3$ 、 $FeO$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $Ni_2O_3$ 、 $NiO$ 、 $CoO_3$ 、 $CoO$ 等のVIII族金属化合物等で表される、例えはリチウム-コバルト系複合酸化物やリチウム-マンガン系複合酸化物等の金属化合物、さらに、ジスルフィド、ポリピロール、ポリアニリン、ポリパラフェニレン、ポリアセチレン、ポリアセレン系材料等の導電性高分子化合物、擬グラファイト構造炭素質材料等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0039】正極は、前記リチウム含有遷移金属酸化物を導電剤及び結着剤、さらに必要に応じてフィラーと混練して正極合剤とした後、この正極合剤を集電体としての箔やラス板等に塗布、又は圧着して50℃～250℃程度の温度で、2時間程度加熱処理することにより作製される。

【0040】負極材料としては、リチウムイオンを析出あるいは吸蔵することのできる形態のものであればどれを選択しても良い。例えば、リチウム金属、リチウム合金（リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-スズ、リチウム-アルミニウム-スズ、リチウム-ガリウム、及びウッド合金等のリチウム金属含有合金）、リチウム複合酸化物（リチウム-チタン）、酸化珪素の他、炭素材料（例えばグラファイト、ハードカーボン、低温焼成炭素、非晶質カーボン等）等が挙げられる。これらの中でもグラファイトは、金属リチウムに極めて近い作動電位を有し、高い作動電圧での充放電を実現できる。また、電解質としてリチウム塩を採用した場合に自己放電を少なくでき、かつ充放電における不可逆容量を少なくできるので、負極材料として好ましい。例え

ば、人造黒鉛、天然黒鉛が好ましい。特に、負極材料粒子表面を不定形炭素等で修飾してあるグラファイトは、充電中のガス発生が少ないと望ましい。\*

格子面間隔 ( $d_{002}$ )	0. 333~0. 350 nm
$a$ 軸方向の結晶子の大きさ $L_a$	20 nm 以上
$c$ 軸方向の結晶子の大きさ $L_c$	20 nm 以上
真密度	2. 00~2. 25 g/cm <sup>3</sup>

【0042】また、グラファイトに、スズ酸化物、ケイ素酸化物等の金属酸化物、リン、ホウ素、アモルファスカーボン等を添加して改質を行うことも可能である。特に、グラファイトの表面を上記の方法によって改質することで、電解質の分解を抑制し電池特性を高めることができあり望ましい。さらに、グラファイトに対して、リチウム金属、リチウムーアルミニウム、リチウム鉛、リチウムースズ、リチウムーアルミニウムースズ、リチウムーガリウム、及びウッド合金等のリチウム金属含有合金等を併用することや、あらかじめ電気化学的に還元することによってリチウムが挿入されたグラファイト等も負極材料として使用可能である。

【0043】粉体を所定の形状で得るために粉砕機や分級機が用いられる。例えば乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、カウンタージェットミル、旋回気流型ジェットミルや篩等が用いられる。粉砕時には水、あるいはヘキサン等の有機溶剤を共存させた湿式粉砕を用いることもできる。分級方法としては、特に限定はなく、篩や風力分級機などが、乾式、湿式ともに必要に応じて用いられる。

【0044】以上、正極及び負極の主要構成成分である正極活物質及び負極材料について詳述したが、前記正極及び負極には、前記主要構成成分の他に、導電剤、結着剤、増粘剤、フィラー等が、他の構成成分として含有されてもよい。

【0045】導電剤としては、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば限定されないが、通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等）、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッテンブラック、カーボンウイスカ、炭素繊維、金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金等）粉、金属繊維、導電性セラミックス材料等の導電性材料を1種又はそれらの混合物として含ませることができる。

【0046】これらの中で、導電剤としては、電子伝導性及び塗工性の観点よりアセチレンブラックが望ましい。導電剤の添加量は、正極又は負極の総重量に対して0. 1重量%~50重量%が好ましく、特に0. 5重量%~30重量%が好ましい。特にアセチレンブラックを0. 1~0. 5  $\mu$ mの超微粒子に粉砕して用いると必要炭素量を削減できるため望ましい。これらの混合方法は、物理的な混合であり、その理想とするところは均一混合である。そのため、V型混合機、S型混合機、擂かい機、ボールミル、遊星ボールミルといったような粉体

\* 【0041】以下に、好適に用いることのできるグラファイトのエックス線回折等による分析結果を示す；

格子面間隔 ( $d_{002}$ )	0. 333~0. 350 nm
$a$ 軸方向の結晶子の大きさ $L_a$	20 nm 以上
$c$ 軸方向の結晶子の大きさ $L_c$	20 nm 以上

混合機を乾式、あるいは湿式で混合することが可能である。

10 【0047】前記結着剤としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン（PTEF）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレンジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム等のゴム弹性を有するポリマーを1種又は2種以上の混合物として用いることができる。結着剤の添加量は、正極又は負極の総重量に対して1~50重量%が好ましく、特に2~30重量%が好ましい。

20 【0048】前記増粘剤としては、通常、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等の多糖類等を1種又は2種以上の混合物として用いることができる。また、多糖類の様にリチウムと反応する官能基を有する増粘剤は、例えばメチル化する等してその官能基を失活させておくことが望ましい。増粘剤の添加量は、正極又は負極の総重量に対して0. 5~10重量%が好ましく、特に1~2重量%が好ましい。

30 【0049】フィラーとしては、電池性能に悪影響を及ぼさない材料であれば何でも良い。通常、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、無定形シリカ、アルミナ、ゼオライト、ガラス、炭素等が用いられる。フィラーの添加量は、正極又は負極の総重量に対して添加量は30重量%以下が好ましい。

40 【0050】正極及び負極は、前記活物質、導電剤及び結着剤をN-メチルピロリドン、トルエン等の有機溶媒に混合させた後、得られた混合液を下記に詳述する集電体の上に塗布し、乾燥することによって、好適に作製される。前記塗布方法については、例えば、アクリケーターロールなどのローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンドルコーティング、バーコータ等の手段を用いて任意の厚み及び任意の形状に塗布することが望ましいが、これらに限定されるものではない。

50 【0051】集電体としては、構成された電池において悪影響を及ぼさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極用集電体としては、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス等の他に、接着性、導電性及び耐酸化性向上の目的で、アルミニウムや銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができ

る。負極用集電体としては、銅、ニッケル、鉄、ステンレス鋼、チタン、アルミニウム、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス、Al-Cd合金等の他に、接着性、導電性、耐還元性の目的で、銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。これらの材料については表面を酸化処理することも可能である。

【0052】集電体の形状については、フォイル状の他、フィルム状、シート状、ネット状、パンチ又はエキスパンドされた物、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の形成体等が用いられる。厚みの限定は特にならないが、1～500μmのものが用いられる。これらの集電体の中で、正極としては、耐酸化性に優れているアルミニウム箔が、負極としては、耐還元性、且つ電導性に優れ、安価な銅箔、ニッケル箔、鉄箔、及びそれらの一部を含む合金箔を使用することが好ましい。さらに、粗面表面粗さが0.2μmRa以上の箔であることが好ましく、これにより正極活性質又は負極材料と集電体との密着性は優れたものとなる。よって、このような粗面を有することから、電解箔を使用するのが好ましい。特に、ハナ付き処理を施した電解箔は最も好ましい。さらに、該箔に両面塗工する場合、箔の表面粗さが同じ、又はほぼ等しいことが望まれる。

【0053】非水電解質に用いる非水溶媒としては、本発明で提案している非水溶媒の他に、一般にリチウム電池等への使用が提案されているものが使用可能である。非水溶媒としては、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、プロピレンカーボネートの他に、例えば、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状炭酸エステル類；γ-バレロラクトン等の環状エステル類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酪酸メチル等の鎖状エステル類；テトラヒドロフラン又はその誘導体；1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,4-ジブロキシエタン、メチルジグライム等のエーテル類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジオキソラン又はその誘導体；エチレンスルフィド、スルホラン、スルトン又はその誘導体等の単独又はそれら2種以上の混合物等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0054】非水電解質に用いる電解質塩としては、本発明で提案しているLiBF<sub>4</sub>の他に、一般にリチウム電池等への使用が提案されているものを混合して用いてもよい。例えば、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiSCN、LiBr、LiI、Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>B<sub>10</sub>C<sub>10</sub>、NaClO<sub>4</sub>、NaI、NaSCN、NaBr、KClO<sub>4</sub>、KSCN等のリチウム(Li)、ナトリウム(Na)またはカリウム(K)の1種を含む無

機イオン塩、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)、LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、LiC(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>、LiPF<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NBr、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NCLO<sub>4</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NI、(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>NBr、(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NCLO<sub>4</sub>、(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NI、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N-maleate、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N-benzoate、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N-phthalate、ステアリルスルホン酸リチウム、オクチルスルホン酸リチウム、デシルベンゼンスルホン酸リチウム等の有機イオン塩等が挙げられる。

【0055】なかでも、LiBF<sub>4</sub>をLiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>のようなパーフルオロアルキル基を有するリチウム塩とを混合して用いると、電解液の粘度をさらに下げることができる点、保存性を向上させる効果がある点で好ましい。

【0056】非水電解質電池用セパレータとしては、優れたレート特性を示す多孔膜や不織布等を、単独あるいは併用することが好ましい。非水電解質電池用セパレータを構成する材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等に代表されるポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等に代表されるポリエステル系樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-フルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロアセトン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体等を挙げることができる。

【0057】非水電解質電池用セパレータの空孔率は強度の観点から98体積%以下が好ましい。また、充放電特性の観点から空孔率は20体積%以上が好ましい。

【0058】また、非水電解質電池用セパレータは、例えばアクリロニトリル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、メチルメタアクリレート、ビニルアセテート、ビニルピロリドン、ポリフッ化ビニリデン等のポリマーと電解質とで構成されるポリマーゲルを用いてもよい。

【0059】本発明の非水電解質を上記のようにゲル状態で用いると、漏液を防止する効果がある点で好ましい。

【0060】さらに、非水電解質電池用セパレータは、上述したような多孔膜や不織布等とポリマーゲルを併用

して用いると、電解質の保液性が向上すため望ましい。即ち、ポリエチレン微孔膜の表面及び微孔壁面に厚さ数 $\mu\text{m}$ 以下の親溶媒性ポリマーを被覆したフィルムを形成し、前記フィルムの微孔内に電解質を保持させることで、前記親溶媒性ポリマーがゲル化する。

【0061】前記親溶媒性ポリマーとしては、ポリフッ化ビニリデンの他、エチレンオキシド基やエステル基等を有するアクリレートモノマー、エポキシモノマー、イソシアナート基を有するモノマー等が架橋したポリマー等が挙げられる。該モノマーは、ラジカル開始剤を併用して加熱や紫外線(UV)を用いたり、電子線(EB)等の活性光線等を用いて架橋反応を行わせることが可能である。

【0062】前記親溶媒性ポリマーには、強度や物性制御の目的で、架橋体の形成を妨害しない範囲の物性調整剤を配合して使用することができる。前記物性調整剤の例としては、無機フィラー類(酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化鉄などの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの金属炭酸塩)、ポリマー類(ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート等)等が挙げられる。前記物性調整剤の添加量は、架橋性モノマーに対して通常50重量%以下、好ましくは20重量%以下である。

【0063】前記アクリレートモノマーについて例示すると、二官能以上の不飽和モノマーが好適に挙げられ、より具体例には、2官能(メタ)アクリレート(エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、アジピン酸・ジネオベンチルグリコールエステルジ(メタ)アクリレート、重合度2以上のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、重合度2以上のポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレン/ポリオキシプロピレン共重合体のジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ(メタ)アクリレート等)、3官能(メタ)アクリレート(トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンのエチレンオキシド付加物のトリ(メタ)アクリレート、グリセリンのプロピレンオキシド付加物のトリ(メタ)アクリレート、グリセリンのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物のトリ(メタ)アクリレート等)、4官能以上の多官能(メタ)アクリレート(ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジグリセリンヘキサ(メタ)アクリレート等)が挙げられる。これらのモノマーを単独もしくは、併用して用いることができる。

【0064】前記アクリレートモノマーには、物性調整等の目的で1官能モノマーを添加することもできる。前

(8)  
14

記一官能モノマーの例としては、不飽和カルボン酸(アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、けい皮酸、ビニル安息香酸、マレイン酸、スマール酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、メチレンマロン酸、アコニット酸等)、不飽和スルホン酸(スチレンスルホン酸、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等)又はそれらの塩(Li塩、Na塩、K塩、アンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩等)、またこれらの不飽和カルボン酸をC1~C18の脂肪族又は脂環式アルコール、アルキレン(C2~C4)グリコール、ポリアルキレン(C2~C4)グリコール等で部分的にエステル化したもの(メチルマレート、モノヒドロキシエチルマレート、など)、及びアンモニア、1級又は2級アミンで部分的にアミド化したもの(マレイン酸モノアミド、N-メチルマレイン酸モノアミド、N,N-ジエチルマレイン酸モノアミドなど)、(メタ)アクリル酸エステル[C1~C18の脂肪族(メチル、エチル、プロピル、ブチル、2-エチルヘキシル、ステアリル等)アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル、又はアルキレン(C2~C4)グリコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブantanジオール等)及びポリアルキレン(C2~C4)グリコール(ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール)と(メタ)アクリル酸とのエステル]；(メタ)アクリルアミド又はN-置換(メタ)アクリルアミド[(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等]；ビニルエステル又はアリルエステル[酢酸ビニル、酢酸アリル等]；ビニルエーテル又はアリルエーテル[ブチルビニルエーテル、ドデシルアリルエーテル等]；不飽和ニトリル化合物[(メタ)アクリロニトリル、クロトンニトリル等]；不飽和アルコール[(メタ)アリルアルコール等]；不飽和アミン[(メタ)アリルアミン、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等]；複素環含有モノマー[N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン等]；オレフィン系脂肪族炭化水素[エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンテン、(C6~C50) $\alpha$ -オレフィン等]；オレフィン系脂環式炭化水素[シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、ノルボルネン等]；オレフィン系芳香族炭化水素[スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、スチルベン等]；不飽和イミド[マレイイミド等]；ハロゲン含有モノマー[塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン等]等が挙げられる。

【0065】前記エポキシモノマーについて例示すると、グリシジルエーテル類(ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、フェノールノボラックグリシジルエーテル、クレゾールノ

ボラックグリシジルエーテル等}、グリシジルエステル類 {ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等}、グリシジルアミン類 {トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジルジアミノフェニルメタン等}、線状脂肪族エポキサイド類 {エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油等}、脂環族エポキサイド類 {3, 4エポキシ-6メチルシクロヘキシルメチルカルボキシレート、3, 4エポキシシクロヘキシルメチルカルボキシレート等}等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、単独もしくは硬化剤を添加して硬化させて使用することができる。

【0066】前記硬化剤の例としては、脂肪族ポリアミン類 {ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、3, 9-(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトロオキサスピロ[5, 5]ウンデカン等}、芳香族ポリアミン類 {メタキシレンジアミン、ジアミノフェニルメタン等}、ポリアミド類 {ダイマー酸ポリアミド等}、酸無水物類 {無水フタル酸、テトラヒドロメチル無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水メチルナジック酸}、フェノール類 {フェノールノボラック等}、ポリメルカプタン {ポリサルファイド等}、第三アミン類 {トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等}、ルイス酸錯体 {三フッ化ホウ素・エチルアミン錯体等}等が挙げられる。

【0067】前記イソシアナート基を有するモノマーについて例示すると、トルエンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアナート、2, 2, 4(2, 2, 4)-トリメチル-ヘキサメチレンジイソシアナート、p-フェニレンジイソシアナート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、3, 3'-ジメチルジフェニル4, 4'-ジイソシアナート、ジアニシジンジイソシアナート、m-キシレンジイソシアナート、トリメチルキシレンジイソシアナート、イソフォロンジイソシアナート、1, 5-ナフタレンジイソシアナート、trans-1, 4-シクロヘキシルジイソシアナート、リジンジイソシアナート等が挙げられる。

【0068】前記イソシアナート基を有するモノマーを架橋するにあたって、ポリオール類及びポリアミン類 [2官能化合物 {水、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等}、3官能化合物 {グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、トリエタノールアミン等}、4官能化合物 {ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、テトラメチロールシクロヘキサン、メチルグルコシド等}、5官能化合物 {2, 2, 6, 6-テトラキス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ジエチレントリアミンなど}、6官能化合物 {ソル

ビトール、マンニトール、ズルシトール等}、8官能化合物 {スークロース等} ]、及びポリエーテルポリオール類 {前記ポリオール又はポリアミンのプロピレンオキサイド及び/又はエチレンオキサイド付加物}、ポリエステルポリオール [前記ポリオールと多塩基酸 {アジピン酸、o, m, p-フタル酸、コハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、リシノール酸}との縮合物、ポリカブロラクトンポリオール {ポリε-カブロラクトン等}、ヒドロキシカルボン酸の重縮合物等]等、活性水素を有する化合物を併用することができる。

【0069】前記架橋反応にあたって、触媒を併用することができる。前記触媒について例示すると、有機スズ化合物類、トリアルキルホスフィン類、アミン類 [モノアミン類 {N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエチルアミン等}、環状モノアミン類 {ピリジン、N-メチルモルホリン等}、ジアミン類 {N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル1, 3-ブタンジアミン等}、トリアミン類 {N, N, N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン等}、ヘキサミン類 {N, N, N', N'-テトラ(3-ジメチルアミノプロピル)メタンジアミン等}、環状ポリアミン類 {ジアザビシクロオクタン(DABCO)、N, N'-ジメチルピペラジン、1, 2-ジメチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7(DBU)等}等、及びそれらの塩類等が挙げられる。

【0070】本発明に係る非水電解質電池は、電解質を、例えは、非水電解質電池用セパレータと正極と負極とを積層する前又は積層した後に注液し、最終的に、外装材で封止することによって好適に作製される。また、正極と負極とが非水電解質電池用セパレータを介して積層された発電要素を巻回してなる非水電解質電池においては、電解質は、前記巻回の前後に発電要素に注液されるのが好ましい。注液法としては、常圧で注液することも可能であるが、真空含浸方法や加圧含浸方法も使用可能である。

【0071】リチウム二次電池の外装体の材料としては、ニッケルメッキした鉄やステンレススチール、アルミニウム、金属樹脂複合フィルム等が一例として挙げられる。例えは、金属箔を樹脂フィルムで挟み込んだ構成の金属樹脂複合フィルムが好ましい。前記金属箔の具体例としては、アルミニウム、鉄、ニッケル、銅、ステンレス鋼、チタン、金、銀等、ピンホールのない箔であれば限定されないが、好ましくは軽量且つ安価なアルミニウム箔が好ましい。また、電池外部側の樹脂フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ナイロンフィルム等の突き刺し強度に優れた樹脂フィルムを、電池内部側の樹脂フィルムとしては、ポリエチレンフィルム、ナイロンフィルム等の、熱融着可能であり、かつ耐溶剤性を有するフィルムが好ましい。

【0072】リチウム二次電池の構成については特に限定されるものではなく、正極、負極及び単層又は複層のセパレータを有するコイン電池やボタン電池、さらに、正極、負極及びロール状のセパレータを有する円筒型電池、角型電池、扁平型電池等が一例として挙げられる。

## 【0073】

【発明の実施の形態】以下に、実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の記載により限定されるものではなく、試験方法や構成する電池の正極組成、負極材料の種類、正極、負極、電解質、セパレータ並びに電池形状等は任意である。

【0074】(実施例1) 本実施例に用いた反応槽は、上部に反応晶析物スラリーを常に一定流量で系外に排出するためのオーバーフローパイプを備えた円筒形のもので、容積は5L(リットル)である。

【0075】この反応槽に純水を4L入れた。さらにpH=11.6となるよう、32%水酸化ナトリウム水溶液を加えた。パドルタイプの攪拌羽根を備えた攪拌機を用いて回転速度1350rpmで攪拌し、ヒーターにより反応槽内溶液温度は50℃に保った。

【0076】濃度1.0mol/lの硫酸ニッケル(NiSO<sub>4</sub>)水溶液、濃度1.0mol/lの硫酸マンガン(MnSO<sub>4</sub>)水溶液、濃度1.0mol/lの硫酸コバルト(CoSO<sub>4</sub>)水溶液、濃度6mol/lの硫酸アンモニウム((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)水溶液及び4wt%ヒドラジン(NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)水溶液をそれぞれ体積比で0.33:0.33:0.33:0.05:0.01の割合で混合し、元素比Ni/Mn/Co=1/1/1の原料溶液を作製した。この原料溶液を13mL/minの流量で反応槽に連続的に滴下した。また、反応槽内溶液pHが11.3と一定になるよう、32%水酸化ナトリウム水溶液を断続的に投入した。また反応槽内溶液温度が50℃と一定になるよう断続的にヒーターで制御した。原料溶液の投入を開始してから50hr後にオーバーフローパイプから連続的に24hr反応晶析物であるNi-Mn-Coスラリーを採取した。採取したスラリーを水洗、ろ過した。これを100℃で20hr乾燥し、Ni-Mn-Co共沈前駆体の乾燥粉末を得た。

【0077】得られたNi-Mn-Co共沈前駆体粉末と水酸化リチウム一水塩粉末をLi/(Ni+Mn+Co)=1.02となるように秤量し、十分に混合した。これをアルミナ製こう鉢に充てんし、電気炉を用いて、ドライエア流通下、100℃/hrで1000℃まで昇温、1000℃にて15hr保持し、100℃/hrで600℃まで冷却し、その後放冷し、粉碎した。このようにして、複合酸化物の粉末を得た。該粉末のCuK $\alpha$ 線によるエックス線回折測定の結果、2θ=18.58度、36.38度、37.68度、38.02度、44.10度、48.24度、58.22度、63.92度、64.10度、64.4度及び67.68度付近に

それぞれ回折ピークが認められ、完全に一致しているわけではないが空間群R3/mに属する層状構造と思われる結晶性の高い単一相が合成できていることがわかった。エックス線回折図を図1に示す。ICP組成分析の結果、LiMn<sub>0.33</sub>Ni<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub>組成を確認した。

【0078】該粉末を正極活物質として用い、次のようにして800mAhの非水電解質電池を試作した。

【0079】正極は、次のようにして作製した。正極活物質としての前記複合酸化物、アセチレンブラック及びポリフッ化ビニリデン(PVDF)を90:5:5の重量比で混合し、溶剤としてN-メチルピロリドンを用いて混練分散し、正極塗布液を調製した。ここで、PVDFは固体分が溶解分散された溶解液の状態で用いた。該正極塗布液を正極集電体としての帯状のアルミニウム箔集電体(厚さ20μm)の両面に塗布し、該正極集電体を含む厚さが100μmとなるように調整して正極シートを作製した。該正極シートの末端の正極を除去して正極集電体を露出させ、正極端子として厚さ100μm×幅3mmのアルミニウム板を超音波溶接により取り付け、正極とした。

【0080】負極は、負極活物質としての人造黒鉛(粒径6μm)、結着剤としてのスチレン-ブタジエンゴム2重量%及び増粘剤としてのカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を100:2:1の重量比で混合し、精製水を用いて混練し負極塗布液を得た。該塗布液を負極集電体としての帯状の銅箔(厚さ10μm)の両面に塗布し、該負極集電体を含む厚さが90μmとなるように調整して、負極シートを作製した。該負極シートの末端の負極を除去して負極集電体を露出させ、負極端子として厚さ100μm×幅3mmのニッケル板を抵抗溶接により取り付け負極とした。

【0081】これらの正極及び負極を150℃で12時間減圧乾燥を行った。

【0082】ポリアクリレートで表面改質し、電解質の保持性を向上したポリプロピレン製の微孔膜をセパレータとし、負極板/セパレータ/正極板の順に積層し、扁平形状に捲回し、極群を得た。

【0083】外装体として、ポリエチレンテレフタート(15μm)/アルミニウム箔(50μm)/金属接着性ポリプロピレンフィルム(50μm)が積層された金属樹脂複合フィルムを用い、前記正極端子及び負極端子の開放端部が外部露出するように注液孔となる部分を除いて気密封止した。

【0084】エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン及びビニレンカーボネートを30:30:30:2の体積比で混合した溶剤に2mol/lとなるようにLiBF<sub>4</sub>を溶解し、非水電解質とした。前記注液孔から約3gの非水電解質を注液後、真空状態で前記注液孔部分を熱封口して電池を組み立

て、20℃において0.8A、4.2V、2時間の定電圧定電流充電を行い、0.8A、終止電圧3Vの定電流放電を行った。このようにして、設計容量約800mAhの扁平形の非水電解質二次電池を作製した。これを本発明電池1とする。

【0085】(実施例2)共沈前駆体の作製にあたって、濃度1.0mol/lの硫酸ニッケル(NiSO<sub>4</sub>)水溶液、濃度1.0mol/lの硫酸マンガン(MnSO<sub>4</sub>)水溶液、濃度6mol/lの硫酸アンモニウム((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)水溶液及び4wt%ヒドラジン(NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)水溶液をそれぞれ体積比で0.5:0.5:0.05:0.01の割合で混合し、元素比Ni/Mn=1/1の原料溶液を作製したことを除いては、実施例1と同様にして非水電解質二次電池を作製した。これを本発明電池2とする。

【0086】(実施例3)エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -アブチロラクトン及びビニレンカーボネートを30:30:30:2の体積比で混合した溶剤に1.3mol/lとなるようにLiBF<sub>4</sub>を溶解し、非水電解質としたことを除いては、実施例と同様にして非水電解質二次電池を作製した。これを本発明電池3とする。

【0087】(実施例4)エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -アブチロラクトン及びビニレンカーボネートを30:30:30:2の体積比で混合した溶剤に2mol/lのLiBF<sub>4</sub>及び1mol/lのLiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を溶解し、非水電解質としたことを除いては、実施例と同様にして非水電解質二次電池を作製した。これを本発明電池4とする。

【0088】(比較例1)エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -アブチロラクトン及びビニレンカーボネートを30:30:30:2の体積比で混合した溶剤に1mol/lのLiBF<sub>4</sub>を溶解し、非水電解質としたことを除いては、実施例と同様にして非水電解質二次電池を作製した。これを比較電池1とする。

【0089】(比較例2)エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -アブチロラクトン及びビニレンカーボネートを30:30:30:2の体積比で混合した溶剤に2mol/lのLiPF<sub>6</sub>を溶解し、非水電解質としたことを除いては、実施例と同様にして非水電解質二次電池を作製した。これを比較電池2とする。

【0090】(比較例3)エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート及びビニレンカーボネートを30:30:30:2の体積比で混合した溶剤に2mol/lのLiBF<sub>4</sub>を溶解し、非水電解質としたことを除いては、実施例と同様にして非水電解質二次電池を作製した。これを比較電池1とする。

【0091】以上の本発明電池及び比較電池を用いて、低温放電性能試験及び高率放電性能試験を行い、引き続き、充放電サイクル性能試験を行なった。まず、各電池

を20℃で電流0.8A(1It)、4.2V、2時間の定電流定電圧充電を行なった後、電流0.8A(1It)、終止電圧3.0Vの定電流放電を行った。このときの各電池の放電容量を「常温放電容量」とした。引き続いで同条件で充電した後、-10℃の恒温槽中に16時間放置し、同条件で放電した。このとき、常温放電容量に対する-10℃における放電容量の比を「低温放電性能値」として百分率で表した。再び、温度を20℃とし、同条件で充電後、1.6A(2It)、終止電圧3.0Vの定電流放電を行った。このとき、常温放電容量に対するこのときの放電容量の比を「高率放電性能値」として百分率で表した。次に、充放電サイクル性能試験として、同条件での充電及び同条件での放電を繰り返し、放電容量が、前記常温放電容量に対して80%にまで低下したときのサイクル数を「サイクル性能値」とした。

【0092】これらの性能試験の結果を表1にまとめた。

【0093】

【表1】

	非水電解質	低温放電性能値	高率放電性能値	サイクル性能値
本発明電池1	LiMn <sub>0.33</sub> Ni <sub>0.33</sub> Co <sub>0.33</sub> O <sub>2</sub>	ECPC:7-BLVG=30:30:30:2 2M LiBF <sub>4</sub>	65	75
本発明電池2	LiMn <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	ECPC:7-BLVG=30:30:30:2 2M LiBF <sub>4</sub>	64	72
本発明電池3	LiMn <sub>0.33</sub> Ni <sub>0.33</sub> Co <sub>0.33</sub> O <sub>2</sub>	ECPC:7-BLVG=30:30:30:2 1.3M LiBF <sub>4</sub>	66	71
本発明電池4	LiMn <sub>0.33</sub> Ni <sub>0.33</sub> Co <sub>0.33</sub> O <sub>2</sub>	ECPC:7-BLVG=30:30:30:2 2M LiBF <sub>4</sub> + 1M LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	73	89
比較電池1	LiMn <sub>0.33</sub> Ni <sub>0.33</sub> Co <sub>0.33</sub> O <sub>2</sub>	ECPC:7-BLVG=30:30:30:2 1M LiBF <sub>4</sub>	55	63
比較電池2	LiMn <sub>0.33</sub> Ni <sub>0.33</sub> Co <sub>0.33</sub> O <sub>2</sub>	ECPC:7-BLVG=30:30:30:2 2M LiPF <sub>6</sub>	45	81
比較電池3	LiMn <sub>0.33</sub> Ni <sub>0.33</sub> Co <sub>0.33</sub> O <sub>2</sub>	ECPCDEVG=30:30:30:2 2M LiBF <sub>4</sub>	40	91

10 【0094】一方、LiPF<sub>6</sub>が用いられている比較電池2の場合、サイクル特性に問題があることがわかる。

この結果は、他の電池と際だった差異を示している。この原因については必ずしも明らかではないが、電池の組み立てに試用した雰囲気が、露点-35~-40℃の乾燥空気という、非水電解質電池の製造にとって必ずしも充分に乾燥された雰囲気でなかったことが原因の一つとして考えられる。逆に、このことから、本発明によれば、製造工程の雰囲気調整にかけるコストを低減させることができると見える。

20 【0095】また、比較電池1の場合、電解質塩の塩濃度が低いため負極におけるプロピレンカーボネートの分解反応を抑制することができず、放電容量が低下したことが考えられる。さらに、比較電池3の場合、プロピレンカーボネートの代わりに誘電率の低いジエチレンカーボネートを使用したため電解質塩の解離が十分でなく、低温放電性能が低下したことが考えられる。

#### 【0096】

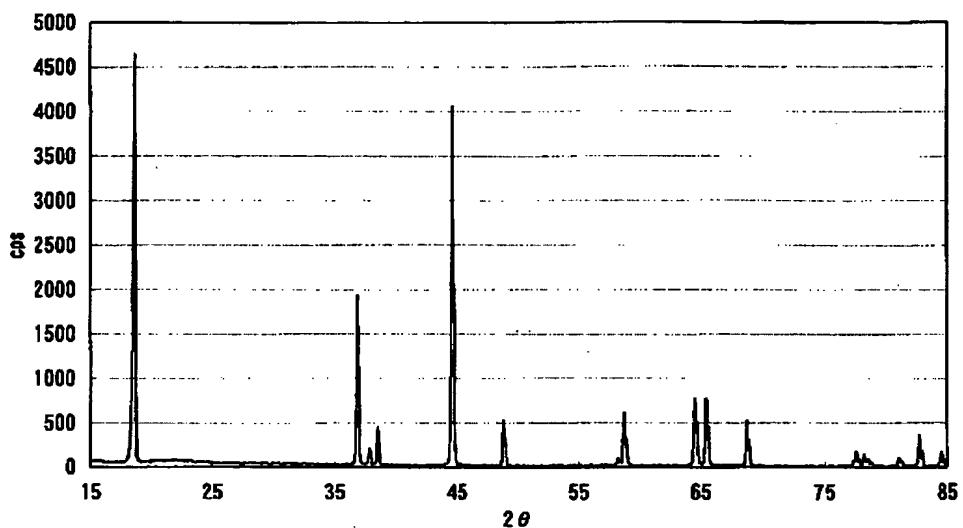
【発明の効果】本発明は上述の如く構成されているので、低温放電性能、高率放電性能及び充放電サイクル性能に優れた非水電解質二次電池を安価に提供できる。

【0097】なお、本発明は上記実施例に記載された活物質の出発原料、製造方法、正極、負極、電解質、セパレータ及び電池形状などに限定されるものではない。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に用いた正極活物質のエックス線回折図である。

【図1】



## フロントページの続き

(72)発明者 井口 隆明  
 大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号 株  
 式会社ユアサコーポレーション内

(72)発明者 岡部 一弥  
 大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号 株  
 式会社ユアサコーポレーション内

(72)発明者 塩崎 竜二  
 大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号 株  
 式会社ユアサコーポレーション内

(72)発明者 温田 敏之  
 大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号 株  
 式会社ユアサコーポレーション内

F ターム(参考) 4C048 AA04 AC06 AD06  
 5H029 AJ02 AJ05 AJ12 AJ14 AK03  
 AL07 AM03 AM07 BJ02 BJ14  
 DJ16 DJ17 HJ02 HJ07 HJ10  
 5H050 AA02 AA06 AA07 AA15 AA19  
 BA17 CA07 CB08 FA17 FA19  
 HA02